

## Latest published bibli graphic data

Publicati n N .: WO/1998/058099

Internati nal Application N . PCT/CH1998/000221

Publicati n Date: 23.12.1998

Internati nal Filing Date: 27.05.1998

Int. Class.<sup>6</sup>: C23C 16/50.

**Applicants:** **BALZERS HOCHVAKUUM AG** [CH/CH]; CH-9477 Trübbach (CH) (*All except US*).  
**VON KÄNEL, Hans** [CH/CH]; Eigenheimstrasse 3, CH-8304 Wallisellen (CH) (*US only*).  
**ROSENBLAD, Carsten** [DK/CH]; Singlistrasse 11, Ch-8049 Zürich (CH) (*US only*).  
**RAMM, Jürgen** [DE/CH]; Chirchenrietstrasse 36B, CH-9475 Sevelen (CH) (*US only*).

**Invent rs:** **VON KÄNEL, Hans** [CH/CH]; Eigenheimstrasse 3, CH-8304 Wallisellen (CH) (*US only*).  
**ROSENBLAD, Carsten** [DK/CH]; Singlistrasse 11, Ch-8049 Zürich (CH) (*US only*).  
**RAMM, Jürgen** [DE/CH]; Chirchenrietstrasse 36B, CH-9475 Sevelen (CH) (*US only*).

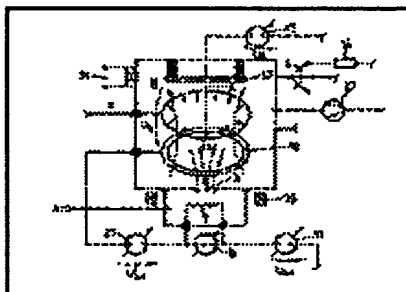
**Agent:** **TROESCH SCHEIDEGGER WERNER AG**; Siewerdstrasse 95, Postfach, CH-8050 Zürich (CH).

**Pri rity Data:** 1445/97 13.06.1997 CH

**Titl :** (DE) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG BESCHICHTETER WERKSTÜCKE, VERWENDUNGEN DES VERFAHRENS UND ANLAGE HIERFÜR  
 (EN) METHOD FOR PRODUCING COATED WORKPIECES, USES AND INSTALLATION FOR THE METHOD  
 (FR) PROCEDE DE FABRICATION DE PIECES ENDUITES, UTILISATIONS DU PROCEDE ET INSTALLATION POUR METTRE EN OEUVRE LE PROCEDE

**Abstract:** (DE) Es wird vorgeschlagen, Schichten auf Werkstücke in für Epitaxie genügender Qualität abzulegen und dabei die Abscheiderate dadurch wesentlich zu erhöhen, dass anstelle beispielsweise von UHV-CVD oder ECR-CVD ein PECVD-Verfahren eingesetzt wird, unter Einsatz einer DC-Plasmaentladung.

(EN) The method is characterized in that layers of sufficient quality for epitaxy are placed on workpieces, at a considerably increased deposition rate. To this end, instead of a UHV-CVD or ECR-CVD method, for example, a PECVD method is used by means of a DC plasma discharge.



(FR) Il est proposé de déposer sur des pièces des couches d'une qualité suffisante pour l'épitaxie, tout en augmentant sensiblement la vitesse de déposition. A cet effet, au lieu d'un procédé de dépôt chimique en phase vapeur sous un vide poussé ou assisté par résonance cyclotronique électronique, par exemple, on utilise un procédé de dépôt chimique en phase vapeur activé par plasma au moyen d'une décharge de courant direct dans un plasma.

**Designated** CA, CN, JP, KR, RU, US.

**Stat s:** European Patent Office (EPO) (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

**Publication Language:** German (DE)

**Filing Language:** German (DE)

Verfahren zur Herstellung beschichteter Werkstücke, Verwendung- gen des Verfahrens und Anlage hierfür Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstel- lung beschichteter Werkstücke nach dem Oberbegriff von Anspruch 1, Verwendungen hiervon nach den Ansprüchen 28 bis 35, eine An- lage zur Ausführung des genannten Verfahrens nach dem Oberbe- griff von Anspruch 36 und Verwendungen hiervon nach den Ansprü- chen 51 bis 54.

Dabei geht die vorliegende Erfindung von den Problemen aus, die sich bei der Herstellung dünner Schichten mit CVD- und PECVD- Verfahren ergeben. Die dabei erfindungsgemäss gemachten Er- kenntnisse lassen sich insbesondere auf die Herstellung von Halbleiterschichten, wie bei der Solarzellen-Herstellung oder modulationsdotierte Fet oder heterobipolare Transistoren, über- tragen.

Dünne Halbleiterfilme werden entweder in einkristalliner Form, d.h. epitaktisch, auf ein ebenfalls einkristallines Substrat, wie ein Siliziumsubstrat abgeschieden, oder aber in polykri- stalliner Form oder amorpher Form auf polykristalline oder amorphe Substrate, z.B. auf Glas. Obwohl im folgenden die Er- findung vor allem mit Bezug auf die Herstellung Silizium- und/oder Germanium-beschichteter Substrate beschrieben wird, kann sie, wie erwähnt, auch für die Herstellung anderer und mit anderen Materialien beschichteter Werkstücke eingesetzt werden.

Bekannte Verfahren zur Abscheidung epitaktischer Halbleiterfil- me sind: - Molekularstrahl-Epitaxie, MBE (Molecular Beam Epitaxy) - Thermo-Chemische Gasphasenabscheidung, CVD (Chemical Vapour Deposition) - Remote-Plasmaunterstützte CVD-Verfahren mit DC- oder Hf- Entladung, RPECVD (Remote-Plasma-Enhanced CVDJ - Mikrowellen-Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung und ECRCVD (Electron-Cyclotron-Resonance-Plasma-Assisted CVD) Beim CVD-erfahren handelt es sich um einen Sammelbegriff einer grossen Anzahl von thermischen Abscheidungsmethoden, die sich entweder durch den Aufbau der zugeordneten Apparaturen unter- scheiden, oder durch deren Betriebsart. So kann z.B. ein CVD- Verfahren bei Normal-Atmosphärendruck durchgeführt werden, oder aber bei viel kleineren Drücken bis hinunter ins Gebiet des U1- tra-Hochvakuums. Es kann hierzu auf (1) verwiesen werden, sowie auf (2).

In der kommerziellen Produktion von epitaktischen Si-Schichten ist ausschliesslich CVD gebräuchlich. Die verwendeten Reaktiv- gase sind dabei siliziumhaltige Gase, z.B. Chlorsilane,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Si}_3\text{HCl}$  und  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  sowie Silane, z.B.  $\text{SiH}_4$  oder  $\text{Si}_2\text{H}_6$  Charakte- ristisch für die Standard-aD-Verfahren sind die hohen Abschei- de-Temperaturen in der Grössenordnung von 1000C und mehr, so- wie Drücke von typischerweise 20 mbar bis 1000 mbar, d.h. bis Normal-Atmbsphärendruck.

Je nach Prozessbedingungen können damit Beschichtungsraten von mehreren pm pro Minute erzielt werden, entsprechend mehreren 100 A/sec, wozu wiederum auf (1) verwiesen sei.

Niederdruck-chemische Gasphasenabscheidung (LPCVD, Low Pressure Chemical Vapour Deposition, gleichbedeutend mit LPVPE, Low- Pressure Vapour Phase Epitaxy) findet dagegen bei Drücken unter 1 mbar statt und erlaubt tiefere Prozesstemperaturen bis auf typischerweise 700C. Diesbezüglich sei nebst auf (1) auch auf (3) und (6) verwiesen.

Bezüglich LPCVD und unter Verweis auf (6) wird bei einer Ab- scheidetemperatur von 6500C eine Wachstumsrate (growth rate) von  $\text{GR} = 50 \text{ \AA/min}$  angegeben. Dies bei einem Reaktivgasfluss für Silan von  $F = 14 \text{ sccm}$ .

Daraus ergibt sich eine für die Gasausbeutung relevante Kenn- zahl, nämlich die Wachstumsrate pro Reaktivgasfluss- Einheit, GR, zu  $\text{GRF} = 3,6 \text{ \AA/(sccm min)}$  Auf 5"-Wafern, entsprechend einer Fläche  $A_s = 123 \text{ cm}^2$ , umgerechnet von der aktuellen Fläche  $A_2$  für 2"-Wafer ergibt sich eine Abscheidemenge (growth amount) GA zu  $\text{GA} = 5,2 \text{ 1015 Si-Atome/sec}$ .

Wiederum bezogen auf eine Reaktivgasfluss-Einheit ergibt sich die Kennzahl "Abscheidemenge pro Reaktivgasfluss- Einheit, im weiteren "Gasausnützungszahl" genannt,  $\text{GAR}$  zu  $\text{GAR} = 8,4$  entsprechend 8,4 0/00.

Bei 6500C entsteht eine epitaktische Schicht.

Wird die Abscheidetemperatur auf 6000C reduziert, so entsteht eine polykristalline Schicht. Dies mit:  $\text{GR} = 3 \text{ \AA/min}$   $F = 28 \text{ sccm}$  Silan  $\text{GRp} = 0,11 \text{ A/(sccm/min)}$   $\text{GA} = 3,1 \text{ 1015 Si-Atome/sec}$  auf  $A_s$   $\text{GAR} = 2,5 \text{ 10-4}$ , entsprechend 0,25 o/oo.

Grundsätzlich sind folgende Kriterien für ein defektfreies epi- taktisches Schichtwachstum erforderlich: - Bei Transmissionselektronen-Mikroskopie an Querschnittspr pa- raten wird der Nachweis der Epitaxie durch Elektronendifrak- tion und Hochauflösung erstellt.

- In dabei typischerweise durchstrahlbaren Bereich von 10 - 15  $\mu\text{m}$  längs der Grenzfläche zum Substrat, dürfen keine Defekte sichtbar sein. Typische Vergrösserungen bei der Defektanalyse sind 110'000 bis 220'000.

Eine weitere Entwicklung ist die Ultrahochvakuum-chemische Gas- phasenabscheidung (UHV-CVD) mit Arbeitsdrücken im Bereich von 10-4 bis 10.2 mbar, typischerweise im Bereich von 10-3 mbar, wozu verwiesen sei auf (4) sowie auf (5), (7). Sie lässt sehr nied- rige Werkstücktemperaturen zu, wobei allerdings die Wachstums- bzw. Beschichtungsraten extrem klein sind, so z.B. ca. 3 A/min für reines Silizium bei 5500C gemäss (5).

Der Grund für die kleinen Wachstumsraten liegt darin, dass die Absorptions- und Zerfallsrate der reaktiven Moleküle, so z.B. von  $\text{SiH}_4$ , mit zunehmender Wasserstoffbelegung der Werkstück- Oberfläche abnimmt. Das Schichtwachstum

wird also durch die Desorptionrate von  $H_2$  limitiert, die aber exponentiell mit der Temperatur zunimmt. Hierzu sei auf (8) verwiesen. Wegen der kleineren Bindungsenergie der Ge-H-Bindung im Vergleich zur Si-H-Bindung ist die Wasserstoffdesorption von einer Si-Ge-Legierungsoberfläche grösser, so dass bei gleicher Substrattemperatur eine höhere Wachstumsrate als bei reinem Si resultiert, z.B. bei einem Gehalt von 10k Ge um einen Faktor 25 bei 5500C (5).

Eine weitere Möglichkeit, bei niedrigen Substrattemperaturen hohe Abscheideraten mit Epitaxie-Qualität zu erzielen, besteht darin, (9), die reaktiven Gase mit Hilfe eines u-Wellen-Plasmas zu zersetzen (ECRCVD).

Durch den Einsatz von Plasmaquellen, die auf dem Prinzip der Elektronen-Zyklotron-Resonanz beruhen, soll der Einfall hochenergetischer Ionen auf das Substrat vermieden werden.

Solche Quellen arbeiten in der Regel im Druckbereich von 10.2 bis 10<sup>-4</sup> mbar, was aber zu grösseren freien Weglängen führt, als im Fall von kapazitiv eingekoppelten Hochfrequenz-Hf-Plasmen. Dies kann wiederum zu unerwünschtem Ionenbeschuss des Substrates führen und damit zur Erzeugung von Defekten, wie sich aus (10) ergibt. Die Energie der auf das Substrat auftreffenden Ionen kann aber durch eine externe Kontrolle des Substratpotentials begrenzt werden, wodurch sich Ionenbeschuss weitgehend vermeiden lassen. Auch mit ECRCVD-Methode betragen die Wachstumsraten für reines Silizium in der Regel nur einige 10 Å/min, bei tiefen Abscheidetemperaturen < 6000C.

Zusammengefasst ergibt sich folgendes: Schichten, die mit einer Qualität abgelegt werden, die sich auch für das Ablagen von epitaktischen Schichten eignet, können, bei Abscheidetemperaturen < 6000C, bis heute: durch UHV-CVD mit Wachstumsraten GR von ca. 3 Å/min oder durch ECRCVD mit einer um ca. 1 Grössenordnung (30 Å/min) höheren Wachstumsrate GR abgelegt werden.

PECVD-Verfahren, deren Plasma durch DC-Entladungen erzeugt werden, könnten für die Fertigung von Schichten mit Epitaxie-Qualität - d.h. entsprechend geringer Fehlerdichte (siehe oben) - weder für den Aufbau von epitaktischen noch für den Aufbau amorpher oder polykristalliner Schichten eingesetzt werden, mindestens nicht mit einer für industrielle Fertigung sicherzustellenden Wachstumsrate GR, Zuverlässigkeit und Effektivität bzw. Wirkungsgrad.

Über die Verwendung von kapazitiv eingekoppelten Hochfrequenzfeldern zur Erzeugung von Hf-Plasmen für PECVD-Verfahren wurde andererseits schon sehr früh berichtet, wozu verwiesen sei auf (11). Die Schwierigkeit bei diesem Vorgehen liegt darin, dass in solchen Hf-Plasmen nicht nur die reaktiven Gase zersetzt werden. Gleichzeitig ist die Substratoberfläche einem intensiven Beschuss hochenergetischer Ionen ausgesetzt, wie dies spezifisch auch bei reaktivem Zerstäuben oder Hochfrequenzätzen ausgenutzt wird. Dies begünstigt einerseits die Wasserstoff-Desorption, führt aber gleichzeitig zu Defekten in den wachsenden Schichten. Eine davon abgewandelte Methode, die RPCVD, Remote Plasma Chemical Vapour Deposition, berücksichtigt dies dadurch, dass die zu beschichtenden Substrate nicht direkt dem Hf-Plasma ausgesetzt werden, was zu besseren Resultaten führt (12). Allerdings sind die erzielten Wachstumsraten gering, nämlich meist Bruchteile von nm pro Minute bis höchstens einige nm pro Minute gemäss (13).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein in der industriellen Fertigung einsetzbares Verfahren anzugeben, das erlaubt, Schichten mit Epitaxie-Qualität aufzuwachsen mit wesentlich höheren Wachstumsraten, als bis anhin bekannt.

Dies wird durch Verfahren eingangs genannter Art erreicht, welche sich nach dem Wortlaut des kennzeichnenden Teils von Anspruch 1 auszeichnen, bzw. durch eine Anlage, die sich nach dem kennzeichnenden Teil des Anspruchs 36 auszeichnet. Bevorzugte Ausführungsformen der Verfahrens sind in den Ansprüchen 2 bis 27 spezifiziert, bevorzugte Ausführungsformen der Anlage in den Ansprüchen 37 bis 50. Das erfindungsgemässe Verfahren eignet sich insbesondere für die Herstellung von Halbleiterbeschichteten Substraten mit epitaktischer, amorpher oder polykristalliner Schicht, dabei insbesondere von Si-, Ge- oder Si/Ge-Legierungsschichten sowie von Ga- oder Ga-Verbindungsschichten.

Dabei können insbesondere auch dotierte Halbleiterschichten abgelegt werden. Silizium und/oder Germanium enthaltende Schichten, dotiert vorzugsweise mit mindestens einem Element aus den Gruppen III oder V des Periodensystems bzw. Gallium enthaltende Schichten mit mindestens einem Element der Gruppen II, III, IV oder VI des Periodensystems, z.B. mit Mg oder Si.

Aus den eingangs abgehandelten Beschichtungstechniken zur Erzeugung epitaktischer Schichten kann zusammenfassend folgendes ausgeführt werden: - Die CVD-Verfahren, insbesondere die UHV-CVD-Verfahren führen zu ausgezeichneten Schichtqualitäten, selbst bei Substrattemperaturen unterhalb von 5000C. Sie bieten sich deshalb an, auch epitaktische Schichten herzustellen, wo an die Schichtqualität extrem hohe Anforderungen gestellt werden. Die Wachstumsrate beispielsweise für Si ist aber bei diesen Verfahren extrem tief, wie erwähnt in der Grössenordnung von 3 Å/min bei 5500C.

- Mikrowellen-Plasma-unterstützte Verfahren, ECRCVD, haben den Vorteil, dass die Zersetzung der reaktiven Moleküle ohne hohe thermische Energie stattfinden kann. Der Ionenbeschuss des Substrates führt zu erhöhter Wasserstoffdesorption. Beide Effekte könnten zu einer beträchtlichen Zunahme der Wachstumsrate führen. Bei tiefen Temperaturen werden aber inakzeptabel hohe Defektdichten beobachtet, induziert durch Ionenbeschuss. Eine Kontrolle über die Substrat-Bias-Spannung erhöht zwar die Schichtqualität, ändert aber nichts an den vergleichsweise kleinen Raten.

Damit scheint ein inhärenter Widerspruch zu bestehen: Ionenbeschuss des Substrates ruht einerseits zu erhöhter Wachstumsrate aufgrund erhöhter Wasserstoffdesorption, führt aber gleichzeitig zur Erhöhung der Defektdichte.

Für unter Atmosphärendruck betriebene, thermische CVD-Verfahren ergibt sich laut (2) folgendes Bild: Si-Wachstumsrate GR:  $2 \times 10^{-3}$  nm/min (bei 6000°C,  $3 \times 10^{-2}$  nm/min gemessen und auf 5500°C umgerechnet) Gasfluss, SiCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, F: 100 sccm.

Daraus ergibt sich eine Wachstumsrate GR pro SiCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Fluss-Einheit, GRF  $\# 2 \times 10^{-4}$  Å/(sccm.min).

Ein Gasfluss F von 100 sccm SiCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub> entspricht  $4,4 \times 10^{19}$  Molekülen/sec.

Die Wachstumsrate GR von  $2 \times 10^{-3}$  nm/min entspricht einer Wachstumsrate von  $2 \times 10^{-4}$  Silizium-Monolagen pro Sekunde auf einem 5"-Wafer, entsprechend einer Fläche As von 123 cm<sup>2</sup>. Damit ergibt sich auf der Gesamtfläche pro Sekunde eine abgelegte Menge von GA =  $1,7 \times 10^{12}$  Siliziumatome/sec.

Durch Inbeziehungsetzen der pro Sekunde abgelegten Siliziummenge und der pro Sekunde eingelassenen Reaktivgasmenge ergibt sich die Gasausnutzungsziffer GAR zu GAR =  $3,9 \times 10^{-7}$ .

Dies entspricht einer Ausnützung von ungefähr 0,0004 0/00.

Wir halten fest, dass sich bei atmosphärischem CVD ergibt: GRF  $\# 2 \times 10^{-4}$  Å/(sccm.min) GAR  $\# 0,0004$  0/00.

Aus (5), kombiniert mit (4) und (7), ergibt sich die Abschätzung für UHV-CVD zu GRF  $\# 0,1$  Å/(sccm.min) und GAR 0,0035 entsprechend ca. 35 0/00.

Dies zu den bis anhin industriell eingesetzten Verfahren für die Herstellung von Schichten in Epitaxie-Qualität.

Aus der DE-OS 36 14 384 ist nun weiter ein PECVD-Verfahren bekannt, bei welchem DC-Glimmentladung in Form einer Niederspannungs-Entladung eingesetzt wird. Damit sollen Schichten mit besonders guten mechanischen Eigenschaften schnell, d.h. mit hoher Wachstumsrate, abgelegt werden.

Eine Kathodenkammer mit Heisskathode kommuniziert mit einem Vakuumrezipienten über eine Blende. Der Blende gegenüberliegend ist eine Anode vorgesehen. Parallel zu der zwischen Blende und Anode gebildeten Entladungssachse ist eine Einlassanordnung für ein Reaktivgas vorgesehen, dieser Anordnung, bezüglich der Entladungssachse gegenüberliegend, sind die Werkstücke angeordnet.

Mit Bezug auf Anodenpotential, werden Entladungsspannungen UM unterhalb 150 V angelegt, und die Entladung wird mit einer Stromstärke IAK von wenigstens 30 A betrieben. Für die Beschichtung werden die Werkstücke auf negative Potentiale zwischen 48 und 610 V gebracht.

Die darin gezeigten Versuche ergeben folgendes Bild: Beispiel GR[Å/min] GRF[Å/(sccm.min)] 1 103 2,5 2 380 1,2 3 2 x 102 2,5 4 (Si) 166 0,7 5 466 1,2 6 750 0,7 7 250 0,5 8 500 0,75 9 316 0,38 10 344 0,18 11 62 0,18 12 58 0,14 Die vorliegende Erfindung geht nun von der Erkenntnis aus, dass Werkstückbeschichtungen mit einer Schichtqualität vorgenommen werden können, welche Qualität den an Epitaxieschichten zu stellenden Anforderungen genügt, indem hierzu, entgegen den bisher gehegten Erwartungen, ein nicht-Mikrowellen-Plasma-PECVD-Verfahren eingesetzt wird - d.h. ein PECVD-Verfahren mit DC-Entladung - und im speziellen ein PECVD-Verfahren, wie es, von seinem Prinzip her, auf der DE-OS 36 14 348 bekannt ist.

Wie gezeigt werden wird, ist es dabei möglich, in Epitaxie-Qualität a) Wachstumsraten GR von mindestens 150 Å/min, gar von mindestens 600 Å/min b) GRp von mindestens 7,5 Å/(sccm.min), oder gar 40 Å/(sccm.min), vorzugsweise gar 75 Å/(sccm.min) zu erzielen, und weiter c) Gasausnutzungsziffern GAR zu erzielen mindestens im Bereich von 5W.

Es wird erkannt, dass am erfindungsgemäss eingesetzten DC-PECVD-Verfahren die Plasmaentladung zu tiefstenergetischen Ionen führt, ebenso zu tiefstenergetischen Elektronen, dass aber die Ladungsträgerdichte, insbesondere die Elektronendichte an der ausgenutzten Entladung sehr gross ist.

Die Erfindung wird anschliessend anhand von Figuren beispielsweise erläutert. Es zeigen: Fig. 1: schematisch eine erste bevorzugte Ausführungsform einer erfindungsgemässen Anlage zur Durchführung der erfindungsgemässen Verfahren, Fig. 2: schematisch eine zweite bevorzugte Ausführungsform einer Anlage gemäss Fig. 1 mit mehreren Betriebsvarianten, Fig. 3: bei Betrieb einer Anlage gemäss Fig. 2 für eine Siliziumbeschichtung, die Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Wafer-Temperatur, Fig. 4: in Funktion des Entladungsstromes, die Zunahme der Wachstumsrate bezogen auf den Reaktivgasfluss, GRF, Fig. 5: in Funktion des Reaktivgasflusses, die Wachstumsrate bei unterschiedlichen Plasmadichten im Bereich der Werkstücke, Fig. 6: in Funktion der Germanium-Konzentration an der abgetragenen Schicht, die Wachstumsrate und Fig. 7: Im Feld Wachstumsrate/Gasausnutzungsziffer die Resultate gemäss Stand der Technik und gemäss Erfindung.

Vorab, eine Anlage gemäss z.B. der DE-OS 36 14 384 kann durchaus für die Durchführung der erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden, sofern sie so betrieben wird, dass die erfindungsgemässen Bedingungen eingehalten werden.

Gemäss Fig. 1 weist eine heute bevorzugte erste Anlage zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens einen Vakuumre- zipienten 1 auf, an welchen, über eine Blende 3, eine Kathoden- kammer 5 angeflanscht ist. In bekannter Art und Weise kann die Kathodenkammer 5 auf das elektrische Potential des Rezipienten 1 gelegt sein, oder die Kathodenkammer 5 kann bezüglich des Re- zipienten 1 isoliert und auf davon abweichendes Potential ge- legt sein (nicht dargestellt).

In der Kathodenkammer 5 ist eine Heisskathode 7, ein Filament, vorgesehen, vorzugsweise direkt beheizt mittels eines Heiz- stromgenerators 9.

In der Blenden-Achse A, der Blende 3 im Rezipienten 1 gegen- überliegend, ist ein isoliert montierter Werkstückträger 13 vorgesehen. Im Bereich des Werkstückträgers 13 kann eine Werk- stückheizung 17 vorgesehen sein. Der Rezipient 1 wird mit einer Vakuumpumpe 27, vorzugsweise einer Turbopakuumpumpe, dabei vor- zugsweise einer Turbomolekularpumpe evakuiert. Sensoren, wie z.B. ein Plasmamonitor etc., können, zu Beobachtungs- und ggf.

Steuerzwecken, an einem Anschluss 31 vorgesehen werden.

Konzentrisch zur Achse A der Entladung mit dem Entladungs-Strom  $I_z$  ist ein Gaseindüsring 23 vorgesehen als Reaktivgaseindusan- ordnung, verbunden mit einer Gastankanordnung 25 für Reaktiv- gas, welches, mit steuerbarem Fluss  $F$  (sccm), in den Rezipien- ten eingelassen wird.

In die Kathodenkammer 5 mündet ein Anschluss 6 zu einem Ar- beitsgastank, beispielsweise mit Ar. Mittels einer Elektro- und/oder Permanent-Magnetanordnung 29 wird im wesentlich kon- zentrisch zur Achse A im Rezipienten, ein Magnetfeld B erzeugt, insbesondere auch wirksam im Bereich der Blende 3. Das Feld kann dabei vorzugsweise aus der Konzentrität verschoben wer- den.

Die Anlage in ihrer Ausführungsform gemäss Fig. 1 wird wie folgt betrieben: - Die Rezipientenwand entsprechend 1 wird als Anode der Entla- dung eingesetzt und ist hierzu auf ein Bezugspotential, wie dargestellt vorzugsweise auf Masse, geschaltet. Entsprechend ist mittels eines vorzugsweise einstellbaren DC-Generators 11 die Kathode 7 auf (negatives) Potential gelegt. Über dem Ge- nerator 11 liegt die Entladespannung  $U_z$ , der Entladestrom  $I_E$  fliesst zwischen Kathode 7 und Rezipienten 1.

- In einer zweiten Betriebsvariante der in Fig. 1 dargestellten Anlage wird der Werkstückträger 13 mittels eines DC- Bias- Generators 15 auf die Spannung  $U_s$  gelegt.

In Fig. 2 ist eine weitere bevorzugte, erfindungsgemässe Anlage zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens dargestellt.

Es sind für gleiche Teile die selben Bezugszeichen wie in Fig.

1 verwendet. Die Anlage nach Fig. 2 unterscheidet sich wie folgt von der in Fig. 1 dargestellten und beschriebenen: Es ist eine ringförmige Hilfsanode 19 vorgesehen, welche kon- zentrisch zur Entladungsachse A angeordnet ist.

Folgende Betriebsarten sind hier möglich: - Wie mit dem Variationsschalter S schematisch dargestellt, wird die Rezipientenwandung des Rezipienten 1, wie bereits in Fig. 1, auf Bezugs- vorzugsweise Massepotential gelegt oder, über ein Impedanzelement 14, vorzugsweise ein Widerstandsele- ment, an ein Potential, vorzugsweise das Bezugspotential, ge- fesselt oder aber potential-schwebend betrieben. Die Hilfs- anode 19 wird dann, wenn der Rezipient 1 auf Bezugspotential gelegt ist entweder auf das Potential des Rezipienten gelegt oder mittels eines vorzugsweise einstellbaren DC-Generators 21 an Spannung gelegt.

- Wenn der Rezipient 1 über Impedanzelement 14 an ein Bezugs- potential gefesselt wird, dann wird die Hilfsanode mittels des DC-Generators 21 betrieben, es erscheint die Entladespannung  $U_{AK}$  wie gestrichelt dargestellt zwischen Kathode 7 und Hilfs- anode 19. Dies ist auch dann der Fall, wenn die Rezipienten- wandung 1 potential-schwebend betrieben wird.

Heute wird der Betrieb der Anlage nach Fig. 2 mit auf Masse gelegter Rezipientenwand und Hilfselektrode 19 sowie potenti- al-kontrolliert betriebenem Werkstückträger 13 bevorzugt. In allen Anlagen-Varianten sind folgende Einstellungen wesent- lich: Totaldruck PT im Rezipienten: 10-4 mbar # S I -< 10 mbar vorzugsweise 10-3 mbar < # PT < 10-2 mbar typischerweise im Bereich von 5 10-3 mbar. Dieser Druck wird vornehmlich sichergestellt durch den Partialdruck des Ar- beitsgases, vorzugsweise Argon. Die Vakuumpumpe 27 ist des- halb, wie erwähnt, vorzugsweise als Turbopakuumpumpe ausge- bildet, insbesondere als Turbomolekularpumpe.

# Arbeitsgasdruck PA: Dieser wird wie folgt gewählt: 10-4 mbar # PA # 10-1 mbar vorzugsweise zu 10-3 mbar # PA # 10-2 mbar # Reaktivgaspartialdruck PR: Dieser wird vorzugsweise wie folgt gewählt: 10-5 mbar # PR # 10-1 mbar vorzugsweise zu 10-4 mbar # PR # 10-2 mbar.

Insbesondere für Silizium- und/oder Germanium-haltige Gase werden Partialdrücke zwischen 10-4 mbar und 25 10-3 mbar an- geraten. Zur Unterstützung der Planarität (Oberflächenrauigkeit) , vor allem für Mehrfachschicht- Abscheidungen und Schichten mit Dotierung wird weiter angera- ten, zusätzlich einen Wasserstoff-Partialdruck in der Grö- ssenordnung von 10-4 bis 10-2 mbar, vorzugsweise von ca. 10-3 mbar vorzusehen.

# Gasströme: Argon: weitestgehend abhängig von Rezipienten- und Kathoden- kammer-Volumen, zur Einstellung des erforderlichen Par- tialdruckes PA bzw. PT.

Reaktivgasfluss: 1 bis 100 sccm, insbesondere für Silizium- und/oder Germanium-haltige Gase: H<sub>2</sub>: 1 bis 100 sccm.

# Entladespannung UAK: Die Entladespannung, sei dies zwischen Kathode 7 und Rezi- pienten 1 gemäss Fig. 1 oder zwischen Kathode 7, Rezipienten 1 und Hilfsanode 19 bzw. zwischen Kathode 7 und Hilfsanode 19, wird wie folgt eingestellt: 10 V # UAK # 80 V, vorzugsweise 20 V < UAK < 35 V.

# Entladeströme, IAK: Diese werden wie folgt gewählt: 5 A # IAK # 400 A, vorzugsweise 20 A &lt; IAK < 100 A.

# Werkstückspannung US: In jedem Fall wird diese Spannung unterhalb der Sputter- schwelle der Entladung gewählt. Sie wird in allen Fällen wie folgt eingestellt: -25 V # US # +25 V, vorzugsweise für Ga-Verbindungen, vorzugsweise für Si, Ge und deren Verbindungen -20 V < U<sub>5</sub> < +20 vorzugsweise negativ, und dabei vorzugsweise zu -15 V S U<sub>5</sub> S -3 V.

Stromdichte am Ort der zu beschichtenden Werkstückoberfläche: Diese wird vorab mittels einer Sonde am Ort, wo nachmals die zu beschichtende Oberfläche positioniert wird, gemessen. Sie wird eingestellt bezogen auf die Sondenoberfläche zu minde- stens 0,05 A/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise zu mindestens 0,1 A/cm<sup>2</sup> bis maximal Entladungsstrom/Substratfläche.

Diese Stromdichte wird wie folgt gemessen und eingestellt: Eine oder mehrere Sonden werden am Ort der nachmals zu be- schichtenden Fläche positioniert und bezüglich Masse bzw. An- odenpotential auf variable positive Spannung gelegt. Diese wird solange erhöht, bis der gemessene Strom nicht mehr wei- ter ansteigt. Der gemessene Stromwert ergibt, bezogen auf die Sondenfläche, die gesamte Stromdichte. Diese wird nun durch Einstellung der Entladung auf den geforderten Wert gestellt.

Die Einstellung der erwähnten Stromdichtewerte ist mit den bevorzugt eingestellten Entladeströmen I<sub>z</sub> zwischen 5 und 400 A, bzw. und bevorzugt zwischen 20 und 100 A ohne weiteres möglich.

Der hohe Fluss niederenergetischer Ionen und Elektronen, die auf das Werkstück auftreten, ist ein charakteristisches Merk- mal des erfindungsgemässen Verfahrens, welches mithin als LE- PECVD abgekürzt wird für "Low Energy Plasma Enhanced CVD".

Silizium- und/oder Germaniumschichten können während der Be- schichtung durch Zugabe eines Dotierungsgases mit einem Element aus der Gruppe III oder V des periodischen Systems, wie mit Phosphin, Diboran, Arsin etc. zu n- oder p-leitenden Schichten dotiert werden. Somit sind p/n-Halbleiterüberg nge in situ her- stellbar, z.B. besonders wirtschaftlich für die Solarzellenher- stellung.

Werden Galliumschichten oder Galliumverbindungs-Schichten abge- legt, so können diese durch Verwendung eines Dotierungsgases mit einem Element aus den Gruppen II oder III oder IV oder VI des Periodensystems dotiert werden, z.B. mit Mg oder Si.

Mit Hilfe der Anode 19 und/oder des Magnetfeldes B kann die Niederspannungsentladung komprimiert und/oder vom Werkstückträ- ger 13 abgelenkt werden. Damit kann die Plasmadichte am Werk- stückträger erhöht (Rate) und/oder über einen grossen Bereich variiert (Einstellung der Verteilung) oder auch gesteuert ge- wobbelt bzw. abgelenkt werden. Mit Hilfe der Heizung 17 können die Werkstücke bzw. Substrate unabhängig vom Ionen- und/oder Elektronenanfall bis auf ca. 8000C aufgeheizt werden. Die Ma- gnetanordnung 29 erzeugt mittels Permanent- und/oder Elektroma- gneten das Feld B, vorzugsweise mit einer Flussdichte von eini- gen 10 bis einigen 100 Gauss im Entladungsraum.

Aufgrund der unüblich tiefen Entladespannungen, wie erwähnt be- vorzugt im Bereich von 20 bis 35 V, ergibt sich ein Plasmapo- tential der Entladung entsprechend (15) nahe am Anodenpotenti- al. Das Werkstück- bzw. Substratpotential kann potentialmässig leicht so verstellt werden, dass die Ionenenergien unterhalb 15 eV liegen, womit sich Ionenschäden während des Schichtwachstums am Werkstück vollständig vermeiden lassen.

Wie erwähnt wurde, ist eine möglichst hohe Plasmadichte am Werkstück anzustreben. Vorliegendenfalls wird die Plasmadichte durch die Stromdichte an der Werkstückoberfläche gegeben. Sie wird wie vorgängig angegeben mittels Sonden in einem Kalibrier- Arbeitsgang gemessen und eingestellt.

Die Anlagen, wie sie schematisch in den Fig. 1 und 2 darge- stellt sind, sind wohl heute bevorzugte Ausführungsformen, wo- bei die erfindungsgemässen Verfahren sich durchaus auch an An- lagen realisieren lassen, die beispielsweise in der DE-OS 36 14 384 dargestellt sind, wenn sie entsprechend bestückt und ge- führt werden. Wesentlich erscheint bis heute der potential- kontrollierte Betrieb des Werkstückes.

Mittels einer Anlage, wie sie in Fig. 2 schematisch dargestellt ist, wurden 3-Silizium-Einkristallsubstrate mit Silizium bzw. einer Silizium/Germanium-Legierung epitaktisch beschichtet. Das Volumen des Rezipienten 1 betrug 60 l.

Die Anlage wurde wie folgt betrieben: Hilfsanode 19 auf Potential des Rezipienten 1; Werkstückträger 13 auf kontrolliertes Biaspotential. Rezipient als Anode auf Masse.

Folgende Arbeitspunkteinstellungen wurden vorgenommen: Werkstücktemperaturen T Plasmainduziert ergeben sich Werkstücktemperaturen von nur wenigen 1000C, so z.B. von ca. 1500C.

Dies ist ausserordentlich vorteilhaft zum Beschichten ther- misch kritischer Substrate, wie z.B. organischer Substrate.

Höhere, erwünschte Temperaturen werden durch separates Heizen erreicht. Für die Herstellung von Si- und/oder Ge-Schichten und Schichten mit Ge-Si-Verbindungen werden Werkstücktemperat- uren  $TS\ 3000C < Ts < 6000C$  angeraten, für Ga-Schichten oder Ga-Verbindungsschichten:  $3000C < TS < 8000C$ .

Weil das Verfahren kalt ist, ist man höchst flexibel in der Temperatur-Wahl, je nach Schichtmaterial und Substratmateri- al. Fluss [sccm] Partialdruck [mbar] Ar 50 6,8 x 10<sup>-3</sup> H<sub>2</sub> 5 7 x 10<sup>-4</sup> SiH<sub>4</sub> 10 10<sup>-3</sup> Entladestrom I=: 70 A.

Entladespannungen U=: 25 V.

Substrat-Temperatur: 5500C (mit Heizung geheizt) In einem ersten Versuch wurde mit Hilfe der Heizung 17 die Substrattemperatur variiert. Dabei wurden die übrigen Ar- beitspunkt-Parameter konstant gelassen. In Fig. 3 ist das Re- sultat dargestellt. Aus dieser Figur ist ersichtlich, dass die Wachstumsrate GR nur sehr wenig von der Werkstück- bzw.

Substrattemperatur T;<sub>3</sub> abhängt. Die grosse Streuung der Mess- werte rührt davon her, dass bei der Versuchsanlage vor jeder Abscheidung Betriebsparameter jeweils von Hand wieder einge- stellt werden mussten.

Ausgehend von den erwähnten Arbeitspunktwerten wurde nun der Entladestrom I<sub>z</sub> variiert, durch Einstellung der Entladespan- nung U<sub>z</sub> und gegebenenfalls Variation des Kathoden-Heizstromes.

Alle übrigen Parameter wurden wieder konstant gehalten. Wenn auch der Entladestrom I, nicht direkt der Ladungsträgerdichte bzw. Plasmadichte an der zu beschichtenden Oberfläche ent- spricht, so ist doch, bei sonst konstant belassenen Parametern, die Plasmadichte, entsprechend der Stromdichte an der zu be- schichtenden Werkstückoberfläche, im wesentlichen proportional zum Entladestrom. Deshalb zeigt das in Fig. 4 dargestellte Re- sultat durchaus die Proportionalität und den Proportionalit- faktor zwischen der Wachstumsrate GR und der Plasmadichte. Die- se Proportionalität dürfte anhalten, solange die Gasausnützung nicht ca. 60 k übersteigt und Sättigungseffekte auftreten. Wie erwähnt kann die Plasmadichte nebst z.B. durch Verstellung des Entladestromes auch durch Fokussierung bzw. Defokussierung der Niederspannungsentladung bzw. durch deren Umlenken beeinflusst werden. Auch hier erklärt sich die relative grosse Streuung durch das Vorgehen bei der Einstellung der Entladebedingungen.

Höchst aufschlussreich ist schliesslich Fig. 5. Diese ist das Ergebnis von Versuchen, bei welchen, bei sonst konstant gehaltenen Parametern, der Reaktivgasfluss F variiert wurde, ausge- hend vom Arbeitspunkt 10 sccm. Die Gerade (a) ergab sich bei bezüglich der Achse A von Fig. 1 durch Magnetfeldeinstellung örtlich leicht versetzter Niederspannungsentladung, was am Substrat zu einer Plasmadichtereduktion führte bzw. geringerer Rate, bei einem Entladestrom I, von 20 A.

Kurve (b) zeigt die Rate bei nicht abgelenkter Entladung und bei IAK = 20 A. Schliesslich zeigt (c) die erhöhte Rate bei nicht abgelenkter Entladung mit IAK = 70 A.

Bei einem Reaktivgasfluss von 10 sccm ergibt sich bei einer Temperatur des Substrates von 5500C und 70 A Entladestrom I=, wie Fig. 3 bestätigt, eine GR von ca. 15 Å/sec.

Bei einem Entladestrom von 70 A bei einem Reaktivgasfluss von 10 sccm wird dieses Resultat auch durch Fig. 4 bestätigt. Die GR fällt bei einem Entladestrom von 20 A auf ca. 6 Å/sec ab.

Es seien nun die erfindungsgemässen Resultate mit den Resulta- ten vorbekannter Techniken verglichen. a) Vergleich mit APCVD (2) Aus Fig. 5 ergibt sich beispielsweise für den Punkt P1: GR # 1200 Å/min, verglichen mit GR - 2 x 10<sup>-2</sup> Å/min bei APCVD.

Aus Fig. 5 ergibt sich für den Punkt P1 ein Wert GR, von 80 Å/(sccm.min) Der entsprechende Werte bei APCVD beträgt GRF # 2 x 10<sup>-4</sup> Å/(sccm.min) Berechnet man bei LEPECVD gemäss Erfindung die Gasausnützung- ziffer für ein 3"-Substrat, so ergibt sich GAF # 6,8 x 10<sup>2</sup>, entsprechend ca. 6,8 %.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass diese Ziffer mit grösser werdenden Substratfläche, z.B. auf 5, noch wesentlich besser wird.

In Fig. 7 sind folgende Resultate dargestellt: - Im Feld I: für APCVD, LPCVD, RPECVD; - Im Feld II: für UHVCVD - Im Feld III: für ECRCVD - Im Feld IV: gemäss vorliegender Erfindung.

Sie gelten für Temperaturen < 6000C.

In diesem Zusammenhang muss nochmals betont werden, dass es das erfindungsgemässe Vorgehen erlaubt, relativ

-grosse Flächen zu beschichten, womit die Gasausnützungsziffer GA zusätzlich steigt.

Werden, analog, die Grössen Wachstumsrate GR, Wachstumsrate pro Reaktivgasflusseinheit GRF und die Gasausnützungsziffer GAF mit den entsprechenden Zahlen für CVD unter atmosphärischen Druckbedingungen verglichen, so ergeben sich erfindungsgemäss in jeder Beziehung drastische Verbesserungen. Vergleicht man schliesslich die Resultate gemäss vorliegender Erfindung mit denjenigen, die erhalten werden, wenn ein PECVD-Verfahren mit Niederspannungsentladung gemäss der DE-OS 36 14 384 betrieben wird, so zeigt sich, dass erstaunlicherweise die erfindungsgemäss erzielte Wachstumsrate von 1200 Å/min wesentlich grösser ist, als die höchsten, mit dem vorbekannten Vorgehen erzielten Wachstumsraten und dass zusätzlich die erfindungsgemäss erzielte Wachstumsrate pro Reaktivgasflusseinheit GRF praktisch um zwei 10er-Potenzen höherliegt.

Es ist somit höchst erstaunlich, dass durch ganz bestimmte Betriebsbedingungen an der Anlage, prinzipiell wie sie aus der DE-OS 36 14 384 vorbekannt war, derartige Verbesserungen erzielbar sind, unter Berücksichtigung, dass die erfindungsgemäss abgelegten Schichten, bezüglich Defektdichte, Epitaxiebedingungen gehorchen.

Dies wurde höchst einfach dadurch überprüft, dass beim beschriebenen Betrieb der Anlage nach Fig. 2 mit den angegebenen Arbeitspunktparametern, bei Einlegen eines monokristallinen Substrates eine hochwertige Epitaxie-Beschichtung erzielt wurde, bei Einlegen eines amorphen Substrates hingegen, bei weiterhin festgehaltenen Arbeitspunktparametern, eine amorphe Beschichtung.

In Fig. 5 ist im weiteren bei P2 der Messpunkt eingetragen, wenn anstelle einer reinen Si-Schicht eine SiGe-Epitaxieschicht abgelegt wird, die 4 k Ge enthält.

Wie bereits daraus ersichtlich, ändern sich entgegen den vorerläuterten Erkenntnissen beim erfindungsgemässen Vorgehen die Verhältnisse nicht, wenn eine Ge/Si-Legierung abgelegt wird.

Dies bestätigt Fig. 6, wo in Funktion des Ge-Gehaltes in k bei den angegebenen Arbeitspunkten die Wachstumsrate GR angegeben ist. Daraus ist ersichtlich, dass sich die Wachstumsrate in einem sehr grossen Bereich des Ge- zu Si-Verhältnisses im wesentlichen nicht ändert.

Das erfindungsgemässe Vorgehen wurde primär anhand von Versuchen, Si-, Ge- oder Si/Ge-Legierungsschichten bzw. Ga- und Ga-Verbindungsschichten, alle dotiert und nicht dotiert, abzulegen, erhartet.

Mit dem erfindungsgemässen Vorgehen werden, kombiniert, höchste Schichtqualität bei sehr hohen Abscheidungsraten und gleichzeitig bei sehr hohem Wirkungsgrad, was abgelegtes Schichtmaterial pro eingelassener Reaktivgasmenge anbelangt, und bei tiefen Temperaturen < 6000C, erreicht. Damit eignet sich das vorgeschlagene Vorgehen ausserordentlich gut für die industrielle Fertigung, seien dies epitaxialer Schichten oder seien dies anderer Schichten in höchster Qualität.

Literaturanqaben: (1) Handbook of thin-film deposition processes and techniques, ed. Klaus K. Schuegraf, Noyes Publications, New Jersey, U.S.A., 1988, ISBN 0-8155-1153-1 (2) Atmospheric pressure chemical vapor deposition of Si and SiGe at low temperatures, T.O. Sedgwick and P.D. Agnello, J. Vac.Sci.Technol. A10, 1913 (1992) (3) Submicron highly doped Si layers grown by LPVPE, L. Vescan, H. Beneking and O. Meyer, J. Cryst. Growth 76, 63 (1986) (4) Low-temperature silicon epitaxy by ultrahigh vacuum/chemical vapor deposition, B.S. Meyerson, Appl. Phys.

Lett. 48, 797 (1986), (5) Cooperative growth phenomena in silicon/germanium low-temperature epitaxy, B.S. Meyerson, K.J. Uram, and F.K.

LeGoues, Appl. Phys. Lett. 53, 2555 (1988), (6) Silicon epitaxy at 650 - 8000C using low-pressure chemical vapor deposition both with and without plasma enhancement, T.J. Donahue and R. Reif, J. Appl. Phys. 57, 2757 (1985) (7) Low temperature silicon epitaxy by hot wall ultrahigh vacuum low pressure chemical vapor deposition techniques: Surface optimization, B.S. Meyerson, E. Ganin, D.A. Smith, and T.N. Nguyen, J. Electrochem. Soc. 133, 1232 (1986) (8) Kinetics of surface reactions in very low-pressure chemical vapor deposition of Si from SiH<sub>4</sub>, S.M. Gates and S.K.

Kulkarni, Appl. Phys. Lett. 58, 2963 (1991) (9) Electron cyclotron resonance assisted low temperature ultrahigh vacuum chemical vapor deposition of Si using silane, D.S. Mui, S.F. Fang, and H. Morkoc, Appl. Phys. Lett.

59, 1887 (1991) (10) Low-temperature silicon homoepitaxy by ultrahigh vacuum electron cyclotron resonance chemical vapor deposition, H.-S. Tae, S.-H. Hwang, S.-J. Park, E. Yoon, and K.-W. Whang, Appl. Phys. Lett. 64, 1021 (1994), (11) Epitaxial growth of Silicon from SiH<sub>4</sub> in the temperature range 8000 - 11500C, W.G. Townsend and M.E. Uddin, Solid State Electron 16, 39 (1973) (12) Homoepitaxial films grown on Si(100) at 1500C by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition, L. Breaux, B.

Anthony, T. Hsu, B. Banerjee, and A. Tasch. Appl. Phys.

Lett. 55, 1885 (1989).

(13) Growth of Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>/Si heteroepitaxial films by remote plasma chemical vapour deposition, R. Qian, D. Kinosky, T. Hsu, I.



, 1994, 9.

Irby, A. Mahajan, S. Thomas, B. Anthony, S. Banerjee, A.

Tasch, L. Rabenberg and C. Magee, J. Vac. Sci. Technol. A 10, 1920 (1992) (14) Low temperature epitaxial silicon film growth using high vacuum electron-cyclotron-resonance plasma deposition, S.J.

DeBoer, V.L. Dalal, G. Chumanov, and R. Bartels, Appl.

Phys. Lett. 66, 2528 (1995).

(15) Hydrogen plasma chemical cleaning of metallic substrates and Silicon wafers; W. Korner et al., Balzers Ltd., Liech- tenstein, Surface and coatings technology, 76 - 77 (1995) 731 - 737.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung beschichteter Werkstücke, mit für die Epitaxie genügender Qualität, dadurch gekennzeichnet, dass man das Werkstück mittels PECVD beschichtet unter Einsatz einer DC-Entladung.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung mit einer Wachstumsrate GR 2 150 A/min und mit einer Gasausnützungsziffer  $1 \text{ k} < \text{GAF} < 90 \text{ W}$  erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Wachstumsrate GR # 300 Å/min beträgt, vorzugsweise GR # 600 Å/min, besonders bevorzugt GR # 1,000 Å/min.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasausnützungsziffer GAF # 5 k ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Entladung so stellt, dass sich bei Sondenmessung am Ort, wo nachmals die zu beschichtende Werkstückfläche positioniert wird, und auf gleichem Potential eine Stromdichte von mindestens 0,05 A/cm<sup>2</sup> Sondenfläche einstellt, vorzugsweise von mindestens 0,1 A/cm<sup>2</sup> bis zu einer Dichte von höchstens Entladestrom/Substratfläche.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die gemessene Stromdichte überwiegend durch Elektronen-Einfall erzeugt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Entladestrom IAK zu 5 A # IAK < 400 A wählt, vorzugsweise zu 20 A # IAK # 100 A.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Entladungsspannung UAK zu 10 V # UAK # 80 V vorzugsweise zu 20 V # UAK # 35 V wählt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man den Reaktivgas-Partialdruck PR im Prozessraum zu 10<sup>-5</sup> mbar # PR # 10<sup>-1</sup> mbar wählt, vorzugsweise zu 10<sup>-4</sup> mbar < PR # 10<sup>-2</sup> mbar.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Entladung vornehmlich als Elektrodenquelle für die Reaktivgas-Dissoziation einsetzt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als DC-Entladung eine Niederspannungs-Entladung, vorzugsweise eine Heisskathoden-Niederspannungs-Entladung, einsetzt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man im Prozessraum einen Totaldruck PT wie folgt einstellt: 10<sup>-4</sup> mbar < PT # 10<sup>-1</sup> mbar, vorzugsweise 10<sup>-3</sup> mbar # PT # 10<sup>-2</sup> mbar.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man im Rezipienten einen Arbeitsgas-Partialdruck PA wie folgt einstellt: 10 mbar # PA # 10<sup>-1</sup> mbar, vorzugsweise 10<sup>-3</sup> mbar # PA # 10<sup>-2</sup> mbar.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man die Entladespannung zwischen Entladungskathode und auf ein Bezugspotential, vorzugsweise Masse-Potential, gelegte Vakuum-Rezipientenwand anlegt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man das Werkstück im Prozessraum auf Schwebepotential betreibt oder auf ein aufgeschaltetes Biaspotential legt.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man das Werkstück auf einer Spannung U<sub>5</sub> bezüglich Entladungsanode betreibt, die negativ ist, vorzugsweise U<sub>5</sub> 2 -25 V beträgt, vorzugsweise zwischen -15 V bis -3 V beträgt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man entlang der Entladungs-Strecke eine Hilfsanode vorsieht, vorzugsweise in Form einer die Entladung umschlingenden Ringanode, und diese auf eine vorzugsweise einstellbare Spannung bezüglich Entladungskathode betreibt, die vorzugsweise nicht grösser ist als die Entladungs-Spannung.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass im Vakuum-Rezipienten eine diesbezüglich isoliert montierte Anode für die Entladung vorgesehen wird, vorzugsweise in Form einer Ringanode.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass man das Werkstück im Prozessraum auf Schwebepotential oder auf ein aufgeschaltetes Biaspotential legt.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass man das Werkstück bezüglich Entladungskathode höchstens auf Entladungsspannung betreibt.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass man die Vakuum-Rezipientenwand auf Schwebepotential oder über ein Impedanzelement an ein Bezugspotential gefesselt betreibt.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man das Werkstück bezüglich Anode der Entladung auf einer Spannung zwischen -25 V und +25 V betreibt, vorzugsweise für Ga-Verbindungen, vorzugsweise für Si-, Ge- oder deren Verbindungen, vorzugsweise  $-20\text{ V} < U_5 < +20\text{ V}$ , dabei vorzugsweise auf einer negativen.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass man die Werkstücktemperatur auf höchstens 6000C hält, vorzugsweise zwischen 3000C und 6000C, vorzugsweise für Si-, Ge- oder deren Verbindungen und vorzugsweise für Ga-Verbindungen zwischen 300C und 8000C.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass man die Beschichtungsrate pro Reaktivgasfluss-Einheit GRF vornimmt, welche mindestens 7,5 Å/(sccm.min) beträgt, vorzugsweise mindestens 40 Å/(sccm.min), besonders vorzugsweise mindestens 75 Å/(sccm.min) beträgt.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man erwünschte Beschichtungsratenänderungen durch im wesentlichen hierzu proportionales Verstellen des Reaktivgasflusses in den Vakuumrezipienten vornimmt.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass man erwünschte Beschichtungsratenänderungen durch im wesentlichen hierzu proportionales Verstellen der Entladungs-Stromdichte vornimmt, vorzugsweise durch Verstellung des Entladestromes und/oder der Entladespannung und/oder durch Umlenkung und/oder durch Bündelungsvariation der Entladung bezüglich des Werkstückes, letztere vorzugsweise elektrostatisch und/oder magnetisch.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass man das Werkstück unabhängig von der Entladung heizt.

28. Verwendung eines PECVD-Verfahrens mit DC-Entladung zur Herstellung von Epitaxie-Schichten.

29. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 17 bzw. Verwendung nach Anspruch 28 für die Herstellung von Substraten mit einer Halbleiterschicht.

30. Verwendung nach Anspruch 29 für die Herstellung von Substraten mit einer Halbleiter-Epitaxieschicht oder einer polykristallinen oder einer amorphen Halbleiterschicht, vorzugsweise gesteuert durch das unbeschichtete Substrat, insbesondere dessen Oberflächeneigenschaften.

31. Verwendung nach einem der Ansprüche 28 bis 30 für die Herstellung von Substraten mit einer Silizium- und/oder Germaniumschicht oder einer Si/Ge-Legierungsschicht, vorzugsweise dotiert mit mindestens einem Element aus den Gruppen III und/oder V des Periodensystems.

32. Verwendung nach einem der Ansprüche 28 bis 30 für die Herstellung von Substraten mit einer Ga-Schicht oder einer Ga-Verbindungs-Schicht, vorzugsweise dotiert mit mindestens einem Element der Gruppen II, III, IV oder VI des Periodensystems, z.B. mit Mg oder Si.

33. Verwendung nach einem der Ansprüche 28 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass man als Reaktivgas mindestens ein Si- und/oder Ge-haltiges Gas einsetzt und vorzugsweise zusätzlich Wasserstoffgas in den Reaktionsraum einbringt.

34. Verwendung nach einem der Ansprüche 28 bis 33 für die Werkstückbeschichtung mit Beschichtungsrate pro Reaktivgasfluss-Einheit, GRF, von mindestens 7,5 Å/(sccm.min), vorzugsweise von mindestens 40 Å/(sccm.min), vorzugsweise gar von mindestens 75 Å/(sccm.min).

35. Verwendung nach Anspruch 34 für die Beschichtung von Substraten bei Substrattemperaturen unterhalb 6000C, vorzugsweise zwischen 3000 und 6000C für Si-Ge- und deren Verbindungen, vorzugsweise zwischen 3000 und 8000 für vorzugsweise Ga-Verbindungen.

36. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 26 mit einem Vakuumrezipienten, über eine Blende daran angekoppelt, einer Kathodenkammer mit mindestens einer Heisskathode und einem im Rezipienten angeordneten Werkstückträger sowie einer Anodenanordnung, wobei der Werkstückträger elektrisch isoliert im Rezipienten montiert ist.

37. Anlage nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstückträger bezüglich der Anode auf einstellbare Spannung legbar ist oder potential-schwebend ist, dabei das Rezipientengehäuse auf Anodenpotential liegt und die Kathode mit Bezug auf Anodenpotential auf kathodisches Potential, vorzugsweise zwischen 10 und 80 V, dabei besonders bevorzugterweise zwischen 20 und 35 V, legbar ist, wobei vorzugsweise der Werkstückträger bezogen auf das Anodenpotential höchstens um + 25 V verstellbar ist.

38. Anlage nach Anspruch 36 oder 37, dadurch gekennzeichnet, dass die Anodenanordnung für die Entladung die Vakuum-Rezipientenwand umfasst oder die Anodenanordnung im Rezipienten isoliert montiert ist.

39. Anlage nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstückträger potential-schwebend ist und so angeordnet ist, dass seine Spannung bezüglich der Anodenanordnung sich nicht negativer als -25 V einstellt, vorzugsweise auf -3 V bis -15 V.
40. Anlage nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstückträger mittels einer vorzugsweise einstellbaren Bias- Quelle bezüglich der Anodenanordnung auf eine Spannung von -25 V bis +25 V legbar ist, vorzugsweise auf eine negative, vor- zugsweise von -15 V bis -3 V.
41. Anlage nach einem der Ansprüche 36 bis 40, dadurch gekenn- zeichnet, dass eine Hilfsanode vorgesehen ist, vorzugsweise in Form einer konzentrisch zur Achs- der Blende angeordneten Rin- ganode, die bezüglich Rezipientenwandung auf gleiches oder un- terschiedliches Potential legbar ist bzw. gelegt ist.
42. Anlage nach einem der Ansprüche 36 bis 41, dadurch ge- kennzeichnet, dass die Rezipientenwand potential schwebend oder über ein Impedanzelement, vorzugsweise ein Widerstandselement, an ein Bezugspotential gefesselt ist.
43. Anlage nach einem der Ansprüche 36 bis 42, dadurch gekenn- zeichnet, dass zwischen Heisskathode und mindestens einem Teil der Anodenanordnung eine Spannung  $U_z$  von  $10\text{ V} < U_z < 80\text{ V}$ , vorzugsweise  $20\text{ V} < U_z \leq 35\text{ V}$  eingestellt ist.
44. Anlage nach einem der Ansprüche 36 bis 43, dadurch gekenn- zeichnet, dass zwischen Werkstückträger und höchstem Potential an der Anodenanordnung eine Spannung  $U_5$  von  $-25\text{ V} < U_5 < +25\text{ V}$  eingestellt ist, vorzugsweise eine negative, vorzugsweise von  $-15\text{ V} < U_5 < -3\text{ V}$ .
45. Anlage nach einem der Ansprüche 36 bis 44, dadurch gekenn- zeichnet, dass in die Kathodenkammer eine mit einem Arbeits- gastank, vorzugsweise einem Argongastank, verbundene Gaszufuhr- leitung einmündet.
46. Anlage nach einem der Ansprüche 36 bis 45, dadurch gekenn- zeichnet, dass im wesentlichen konzentrisch zur Blendenachse eine Magnetanordnung vorgesehen ist zur Erzeugung eines zur Blendenachse coaxialen oder diesbezüglich versetzten Magnetfel- des im Rezipienten, wobei die Magnetanordnung Permanentmagnete und/oder mindestens eine Spulenordnung umfasst.
47. Anlage nach einem der Ansprüche 36 bis 46, dadurch gekenn- zeichnet, dass der Rezipient an eine Turbopumppe, vorzugs- weise eine Turbomolekularpumpe, angeschlossen ist.
48. Anlage nach einem der Ansprüche 36 bis 47, dadurch gekenn- zeichnet, dass die Heisskathode einen Elektronenstrom von 5 bis 400 A liefert, vorzugsweise zwischen 20 und 100 A.
49. Anlage nach einem der Ansprüche 36 bis 48, dadurch gekenn- zeichnet, dass der Werkstückträger am Ort höchster Elektronen- dichte der Entladung, vorzugsweise im wesentlichen konzentrisch zur Blendenachse im Rezipienten angeordnet ist.
50. Anlage nach einem der Ansprüche 36 bis 49, dadurch gekenn- zeichnet, dass der Rezipient mit einer Gastankanordnung verbun- den ist, die ein Si- und/oder Ge-haltiges Gas enthält oder ein Ga-haltiges Gas, vorzugsweise zusätzlich mit  $\text{H}_2$ .
51. Verwendung der Anlage nach einem der Ansprüche 36 bis 50 nach den Ansprüchen 28 bis 35.
52. Verwendung eines PECVD-Beschichtungsverfahrens mit DC- Entladung für das Aufwachsen von Epitaxie- Schichten.
53. Verfahren zum Betrieb einer PECVD-Anlage nach einem der Ansprüche 36 bis 50, derart, dass durch Vorgabe der Werk- stückoberflächen-Eigenschaften, wie der Kristallstruktur, ge- steuert wird, ob eine polykristalline, amorphe oder epitakti- sche Schicht entsteht.
54. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 27 bzw. einer Anlage nach einer der Ansprüche 36 bis 50 für die Herstellung von Solarzellen.

